

GAS-BARRIER COMPOSITION AND ITS USE**Publication number:** JP7118543**Publication date:** 1995-05-09**Inventor:** YAMAGUCHI HIDEKI; SHIYUU TOKUGEN; TOKI MOTOYUKI**Applicant:** KANSAI SHIN GIJUTSU KENKYUSHO**Classification:****- international:** C08J7/04; C08K5/56; C08L83/04; C08L85/00; C08L101/00; C08J7/00; C08K5/00; C08L83/00; C08L85/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/00; C08J7/04; C08K5/56; C08L83/04; C08L85/00**- european:****Application number:** JP19930287363 19931021**Priority number(s):** JP19930287363 19931021**Report a data error here****Abstract of JP7118543**

PURPOSE: To obtain the title composition which forms a film A showing high gas barrier properties even at a high temperature on a substrate. **CONSTITUTION:** An organometallic compound having a hydrolyzable organic group or a polymer thereof is mixed with a solvent-soluble polymer. The obtained composition is applied to a substrate to form a coating film of high gas-barrier properties. Examples of the organometallic compounds include compounds having at least two hydrolyzable organic groups such as alkoxyl groups, such as organosilicon compounds represented by alkoxysilanes. Examples of the solvent-soluble polymers include alcohol-soluble polymers, for example, nitrogenous polymers such as polyurethanes. The mixing ratio of the organometallic compound to the solvent-soluble polymer is such that 1-200 pts.wt. (in terms of hydrolytic oxide) organometallic compound is mixed with 100 pts.wt. polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118543

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	LSY			
C 0 8 J 7/04		P		
C 0 8 K 5/56	KCF			
C 0 8 L 83/04	LRR			
85/00	LSA			

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-287363

(22)出願日 平成5年(1993)10月21日

(71)出願人 591112245

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4-1-2

(72)発明者 山口 日出樹

京都市右京区嵯峨石ヶ坪町1-36

(72)発明者 周 徳元

京都市西京区桂上野西町14-23

(72)発明者 土岐 元幸

京都市西京区大枝東新林町3-5

(74)代理人 弁理士 飯田 充生 (外1名)

(54)【発明の名称】 ガスバリア性組成物およびその用途

(57)【要約】

【目的】 温度が高くても高いガスバリア性を有する皮膜を基材に形成する。

【構成】 加水分解性有機基を有する有機金属化合物またはその有機金属ポリマーと、溶媒可溶性ポリマーとを含む組成物を基材に塗布し、ガスバリア性の高い塗膜を形成する。前記有機金属化合物には、アルコキシ基などの加水分解性有機基を2以上含む化合物、例えば、テトラアルコキシシランなどの有機ケイ素化合物が含まれる。溶媒可溶性ポリマーには、アルコール可溶性ポリマー、例えば、ポリウレタンなどの窒素原子を有するポリマーなどが含まれる。有機金属化合物とポリマーとの割合は、ポリマー100重量部に対して、加水分解酸化物に換算して、有機金属化合物1～200重量部程度である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 加水分解性有機基を有する有機金属化合物またはその有機金属ポリマーと、溶媒可溶性ポリマーを含むガスバリア性組成物。

【請求項 2】 有機金属化合物が、少なくとも 2 つの加水分解性有機基を有する請求項 1 記載のガスバリア性組成物。

【請求項 3】 有機金属化合物が、下記式で表されるケイ素化合物である請求項 1 記載のガスバリア性組成物。

$(R^1)_n Si(OR^2)_4-n$

(式中、 R^1 は置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示し、 R^2 は低級アルキル基を示し、 R^1 及び R^2 は n によって異なってもよい。 n は 0~2 の整数を示す)

【請求項 4】 溶媒可溶性ポリマーが、水素結合可能な基を有するポリマーである請求項 1 記載のガスバリア性組成物。

【請求項 5】 溶媒可溶性ポリマーが、アルコール可溶性ポリマーである請求項 1 記載のガスバリア性組成物。

【請求項 6】 溶媒可溶性ポリマーが、窒素原子を有するアルコール可溶性ポリマーである請求項 1 記載のガスバリア性組成物。

【請求項 7】 溶媒可溶性ポリマー 100 重量部に対して、加水分解性有機基を有する有機金属化合物またはその有機金属ポリマーを、加水分解酸化物に換算して、1~200 重量部含む請求項 1 記載のガスバリア性組成物。

【請求項 8】 加水分解性有機基を有する有機金属化合物またはその有機金属ポリマーと、溶媒可溶性ポリマーを含むガスバリア性組成物を、基材に適用するガスバリア性付与方法。

【請求項 9】 ガスバリア性組成物を適用し、有機・無機ポリマー複合体で構成された皮膜を形成する請求項 8 記載のガスバリア性付与方法。

【請求項 10】 加水分解性有機基を有する有機金属化合物またはその有機金属ポリマーと、溶媒可溶性ポリマーを含むガスバリア性組成物で構成された皮膜が形成されているガスバリア性成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、基材に対して高いガスバリア性を付与する上で有用なガスバリア性組成物、この組成物を用いたガスバリア性付与方法、およびガスバリア性成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 基材に対して塩化ビニリデン系ポリマーを含む組成物を塗布すると、高いガスバリア性を付与できることが知られている。しかし、前記組成物からなるガスバリア性皮膜を形成しても、高い温度ではガスバリア性が低下し、未だガスバリア性が十分でない。

【0003】 一方、ゾル・ゲル法により有機・無機ポリマー複合体が得られることも知られている。例えば、特開平 3-212451 号公報には、アミド結合を有する非反応性ポリマーの存在下、加水分解重合性有機化合物を加水分解重合してゲル化させ、生成した金属酸化物ゲルの三次元微細ネットワーク構造体中にアミド結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散された有機・無機複合透明均質体を得ることが開示されている。特開平 3-56535 号公報には、加水分解重合性シリル基を有するオキサゾリンポリマーと、加水分解重合性シランとを加水分解重合させてゲル化し、賦形するオキサゾリン/シリカ複合成形体の製造方法が開示されている。さらに、特開平 5-85860 号公報には、ゾル・ゲル法により加水分解性無機化合物を加水分解重合して得られた無機酸化物のマトリックス中に、ウレタン結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散した有機・無機複合透明均質体が開示されている。

【0004】 これらの文献には、加水分解性化合物として、テトラアルコキシシランなどが使用され、前記複合体を膜状などに成形できることも記載されている。しかし、有機・無機ポリマー複合体が高いガスバリア性を示すことは知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、成膜性が高く、温度が高くても高いガスバリア性を発現するガスバリア性組成物を提供することにある。

【0006】 本発明の他の目的は、基材に対して高いガスバリア性を簡便に付与できる方法を提供することにある。

【0007】 本発明のさらに他の目的は、高いガスバリア性が付与された成形体を提供することにある。

【0008】

【発明の構成】 本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、加水分解性有機基を有する有機金属化合物またはその有機金属ポリマーと、溶媒可溶性ポリマーを含む組成物を用いて塗膜を形成すると、基材に対して高いガスバリア性を付与できることを見だし、本発明を完成した。

【0009】 すなわち、本発明のガスバリア性組成物は、加水分解性有機基を有する有機金属化合物またはその有機金属ポリマーと、溶媒可溶性ポリマーとを含んでいる。

【0010】 また、本発明の方法では、加水分解性有機基を有する有機金属化合物またはその有機金属ポリマーと、溶媒可溶性ポリマーとを含むガスバリア性組成物を、基材に適用し、ガスバリア性を付与する。

【0011】 さらに、本発明のガスバリア性成形体には、加水分解性有機基を有する有機金属化合物またはその有機金属ポリマーと、溶媒可溶性ポリマーとを含むガスバリア性組成物で構成された皮膜が形成されている。

【0012】前記有機金属化合物に含有される金属には、加水分解性有機基を有する限り特に制限されず、3価以上の金属が含まれる。このような金属には、例えば、遷移金属、希土類金属、周期表ⅠⅠ～Ⅴ族の金属などが挙げられる。これらの金属を含む有機金属化合物は、一種又は二種以上混合して使用できる。好ましい金属は、周期表ⅠⅠb族又はⅠⅤ族に属する金属である場合が多い。周期表ⅠⅠb族に属する金属には、例えばAⅠなどが含まれ、周期表ⅠⅤ族に属する金属には、例えば、ⅠⅤa族に属するTi、Zrなど、ⅠⅤb族に属するSiなどが含まれる。これらの金属のうち、AⅠ、Si、特にSiが好ましい。有機金属化合物が有する加水分解性有機基には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシなどのアルコキシ基などが含まれる。これらの加水分解性有機基のうち、アルコキシ基（例えば、炭素数1～4の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基やプロポキシ基など）が好ましい。前記有機金属化合物は、加水分解重合性を確保するため、少なくとも2つの加水分解性有機基を有するのが好ましい。

【0013】有機金属化合物は、炭化水素基を有していてもよい。炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどのシクロアルキル基；フェニル、ナフチルなどのアリール基；ベンジル、2-フェニルエチルなどのアラール基などが挙げられる。これらの炭化水素基のうち、アルキル基（例えば、炭素数1～4の低級アルキル基、特にメチル基、エチル基やプロピル基など）、アリール基（例えば、フェニル基）が好ましい。これらの炭化水素基は、塩素、臭素などのハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ビニル基などの置換基を有していてもよい。

【0014】前記有機金属化合物における炭化水素基の数は、前記加水分解性有機基の数に応じて適当に選択でき、1分子中0～2個程度である場合が多い。

【0015】好ましい有機金属化合物には、下記式（Ⅰ）で表される化合物が含まれる。

【0016】 $(R^1)_x \cdot M(OR^2)_x$ (Ⅰ)
 （式中、 R^1 は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラール基を示し、 R^2 は低級アルキル基を示し、 R^1 及び R^2 はmによって異なってもよい。Mは3価以上の金属を示す。Xは金属Mの価数を示し、mは0～2の整数を示し、 $X - m \geq 2$ である）特に好ましい有機金属化合物には、下記式（ⅠⅠ）で表される有機

ケイ素化合物が含まれる。

【0017】 $(R^1)_n \cdot Si(OR^2)_3$ (ⅠⅠ)
 （式中、 R^1 は置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示し、 R^2 は低級アルキル基を示し、 R^1 及び R^2 はnによって異なってもよい。nは0～2の整数を示す）有機金属化合物のうち、AⅠを含む化合物としては、例えば、トリメトキシアルミネート、トリエトキシアルミネート、エチルジエトキシアルミネート、トリプロポキシアルミネートなどが挙げられ、前記式（ⅠⅠ）で表される有機ケイ素化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0018】好ましい有機ケイ素化合物には、炭素数1～4程度のアルキル基又はアリール基を0～2個有すると共に、炭素数1～3程度のアルコキシ基を2～4個有する化合物、例えば、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどが含まれる。特に好ましい有機ケイ素化合物には、テトラアルコキシシラン、モノアルキルアルコキシシラン、モノアリールアルコキシシランが含まれる。

【0019】これらの有機金属化合物はモノマーとして使用してもよく、加水分解などにより部分的に縮合した有機金属化合物のポリマーとして使用してもよい。有機金属化合物は、同種又は異種のものが一種又は二種以上使用できる。

【0020】なお、前記有機金属化合物には、組成物の硬さ、柔軟性などを調整するため、必要に応じて、n=3のモノアルコキシシランを添加してもよい。また、前記有機金属化合物には、Ⅴb族の化合物、例えば、メチ

ルホスホナスジメチルエステル、エチルホスホナスジメチルエステル、トリクロロメチルホスホナスジエチルエステル、メチルホスホナスジエチルエステル、メチルホスホニックジメチルエステル、フェニルホスホニックジメチルエステル、リン酸トリアルキルエステルなどのリン系化合物を添加してもよい。また、ホウ酸トリアルキルエステルなどのホウ素化合物を添加してもよい。さらに、前記有機金属化合物には、少なくとも1つの加水分解性有機基を有するアルカリ土類金属化合物を必要に応じて添加してもよい。アルカリ土類金属化合物は、炭化水素基と加水分解性有機基との双方を有していてもよい。

【0021】溶媒可溶性ポリマーには、種々の官能基や官能性結合基、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、アミド基やアミド結合などを有するポリマー、グリシジル基を有するポリマーやハロゲン含有ポリマー、これらのポリマーからの誘導体などが含まれる。溶媒可溶性ポリマーは、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のいずれであってもよく、単独又は二種以上混合して使用してもよい。なお、「アミド結合」とは、アミド結合-NHC(O)-に限らず、>NC(O)-結合単位を含む意味に用いる。

【0022】前記基はポリマーの主鎖及び／又は側鎖のいずれに存在していてもよい。また、溶媒可溶性ポリマーは、前記有機金属化合物との反応に活性であってもよく、不活性であってもよいが、通常、非反応性ポリマーである場合が多い。

【0023】ヒドロキシル基を有するポリマーとその誘導体には、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、フェノール樹脂、メチロールメラミンなどとその誘導体（例えば、アセタール化合物やヘキサメトキシメチルメラミンなど）；カルボキシルを有するポリマーとその誘導体には、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸などの重合性不飽和酸の単位を含む単独又は共重合体と、これらのポリマーのエステル化物など；エステル結合を有するポリマーには、例えば、酢酸ビニルなどのビニルエステル、メタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸エステルなどの単位を含む単独又は共重合体（例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、（メタ）アクリル系樹脂など）、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、セルロースエステルなどが挙げられる。エーテル結合を有するポリマーには、ポリアルキレンオキサイド、ポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテルなどの他、ケイ素樹脂なども含まれ、カーボネート結合を有するポリマーとしては、ビスフェノールA型ポリカーボネートなどのポリカーボネートが挙げられる。

【0024】アミド結合を有するポリマーには、例えば、>N(COR)-結合（式中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を示す）を有するポリオキサゾリンやポリアルキレンイミンのN-アシル化物；>NC(O)-結合を有するポリビニルピロリドンとその誘導体；ウレタン結合-HNC(O)O-を有するポリウレタン；尿素結合-HNC(O)NH-を有するポリマー；アミド結合-C(O)NH-を有するポリマー；ビュレット結合を有するポリマー；アロハネート結合を有するポリマーなどが含まれる。

【0025】ポリオキサゾリンにおいて、前記Rで示されるアルキル基には、例えば、炭素数1~10程度のアルキル基、好ましくは炭素数1~4の低級アルキル基、特にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などが含まれる。アルキル基の置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1~4程度のアルコキシ基、カルボキシル基、アルキル部分の炭素数が1~4程度のアルコシカルボニル基などが例示できる。アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、アリール基の置換基としては、例えば、前記ハロゲン原子、炭素数1~4程度のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数1~4程度のアルコキシ基、カルボキシル基、アルキル部分の炭素数が1~4程度のアルコシカルボニル基などが例示できる。

【0026】オキサゾリンとしては、例えば、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ジクロロメチル-2-オキサゾリン、2-トリクロロメチル-2-オキサゾリン、2-ペンタフルオロエチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-メトキシカルボニルエチル-2-オキサゾリン、2-(4-メチルフェニル)-2-オキサゾリン、2-(4-クロロフェニル)-2-オキサゾリンなどが挙げられる。好ましいオキサゾリンには、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリンなどが含まれる。このようなオキサゾリンのポリマーは一種又は二種以上使用できる。なお、ポリオキサゾリンは単独重合体であってもよく、共重合体であってもよい。また、ポリオキサゾリンは、ポリマーにポリオキサゾリンがグラフトした共重合体であってもよい。

【0027】なお、ポリオキサゾリンは、置換基を有していてもよいオキサゾリンを触媒の存在下で開環重合することにより得られる。触媒としては、例えば、硫酸ジメチル、p-トルエンスルホン酸アルキルエステルなどの硫酸エステルやスルホン酸エステル；ヨウ化アルキル（例えば、ヨウ化メチル）などのハロゲン化アルキル；

フリーデルクラフツ触媒のうち金属フッ素化物；硫酸、ヨウ化水素、p-トルエンスホン酸などの酸や、これらの酸とオキサゾリンとの塩であるオキサゾリニウム塩などが使用できる。

【0028】ポリアルキレンイミンのアシル化物としては、前記ポリオキサゾリンに対応するポリマー、例えば、N-アセチルアミノ、N-プロピオニルアミノなどのN-アシルアミノ基を有するポリマーが含まれる。

【0029】ポリビニルピロリドンとその誘導体には、例えば、置換基を有していてもよいビニルピロリドンのポリマー、例えば、ポリビニルピロリドンなどが含まれる。

【0030】ウレタン結合を有するポリウレタンには、例えば、ポリイソシアネート（例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなど）と、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール；ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルポリオール；ポリエステルポリオールなど）との反応により生成するポリウレタンが含まれる。

【0031】尿素結合を有するポリマーには、例えば、ポリ尿素、ポリイソシアネートとポリアミン（例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのジアミンなど）との反応により生成するポリマーなどが含まれ、アミド結合を有するポリマーには、ポリアミド、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアミノ酸などが含まれる。

【0032】ビュレット結合を有するポリマーには、前記ポリイソシアネートとウレタン結合を有する化合物との反応により生成するポリマー；アロハネート結合を有するポリマーには、前記ポリイソシアネートと尿素結合を有する化合物との反応により生成するポリマーなどが含まれる。また、アミド結合を有するポリマーには、スタンバーストデンドリマー（D.A.Tomalia, et al., Polymer Journal, 17, 117 (1985)）も含まれる。

【0033】好ましいアミド結合を有するポリマーには、例えば、置換基を有していてもよいオキサゾリンのポリマー、ポリアルキレンイミンのN-アシル化物、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリ（メタ）アクリルアミドなどが含まれる。

【0034】グリシジル基を有するポリマーとしては、例えば、エポキシ樹脂、グリシジル（メタ）アクリレート単独又は共重合体などが挙げられ、ハロゲン含有ポリマーには、例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデンの単位を有する塩化ビニリデン系ポリマー、塩素化ポリプロピレンなどが含まれる。

【0035】これらの溶媒可溶性ポリマーは、例えば、

水；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；含窒素溶媒（例えば、N-メチルピロリドン、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類など）やスルホキシド類（例えばジメチルスルホキシドなど）などの非プロトン性極性溶媒；これらの混合溶媒に可溶である場合が多い。

【0036】溶媒可溶性ポリマーは、前記有機金属化合物及び／又は有機金属ポリマーとの複合体を形成するため、水素結合可能な基、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミド基、アミド結合や窒素原子などを有するポリマーであるのが好ましい。このようなポリマーを用いると、前記有機金属化合物及び／又は有機金属ポリマーに対して共通する良溶媒を使用できる場合が多く、前記有機金属化合物の加水分解重合により生成した有機金属ポリマーのヒドロキシル基と、ポリマーの官能基や結合基とが水素結合するためか、均一な有機・無機ハイブリッドを形成し、ミクロ的に均質で透明な皮膜を形成できるという利点がある。

【0037】また、好ましい溶媒可溶性ポリマーには、有機金属化合物との共通溶媒が使用できるアルコール可溶性ポリマーが含まれる。このようなアルコール可溶性ポリマーには、ヒドロキシル基を有するポリマーなどの水溶性ポリマー、特に窒素原子を有するポリマー（例えば、前記アミド結合を有するポリマー）などが含まれる。

【0038】なお、前記溶媒可溶性ポリマーは、均一な皮膜を形成するため、成膜性を有するのが好ましい。

【0039】溶媒可溶性ポリマーに対する有機金属化合物の割合は広い範囲で選択でき、例えば、溶媒可溶性ポリマー100重量部に対して、加水分解酸化物換算で、有機金属化合物またはその有機金属ポリマー1～200重量部、好ましくは5～150重量部、さらに好ましくは10～100重量部程度である。有機金属化合物またはその有機金属ポリマーの割合が前記範囲を外れると、ガスバリア性が低下したり、無機ポリマーと有機ポリマーとの複合体で均一な皮膜を形成するのが困難となる場合が多い。なお、溶媒可溶性ポリマーの割合が多くなるにつれて、成膜性や均一性が高くなる傾向を示すが、ガスバリア性が低下し易くなる。

【0040】ガスバリア性組成物は、必要に応じて、可

塑剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの老化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、界面活性剤、充填剤、着色剤などの種々の添加剤を含んでいてもよい。

【0041】本発明の組成物は、種々の方法で調製でき、前記有機金属化合物を加水分解重合し、溶媒可溶性ポリマーと混合することにより製造してもよく、溶媒可溶性ポリマーの存在下、前記有機金属化合物を加水分解重合することにより製造してもよい。前記有機金属化合物の加水分解重合は、ゾル・ゲル法により行なうことができる。また、モノマーとしての有機金属化合物と溶媒可溶性ポリマーを含む組成物を、塗布し、加熱することにより有機金属化合物を加水分解重合し、皮膜を形成することもできる。

【0042】有機金属化合物は、そのまま重合反応に供してもよいが、有機溶媒との混合液として使用し重合させる場合が多い。有機溶媒としては、有機金属化合物の種類に応じて、重合反応に不活性な適当な良溶媒、例えば、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素、エーテル類、含窒素溶媒、スルホキンド類、およびこれらの混合溶媒などが挙げられる。また、溶媒可溶性ポリマーも有機溶媒溶液として使用する場合が多い。好ましい有機溶媒には、前記有機金属化合物の有機溶媒と混和性を有する溶媒、特にポリマーおよび有機金属化合物に対して共通する良溶媒が含まれる。

【0043】有機金属化合物の加水分解重合は、酸触媒の存在下で行なってもよい。酸触媒としては、例えば、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など）；有機酸（例えば、辛酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸など）が例示される。前記触媒は、予め重合系に存在させていてもよく、滴下などの方法により重合系に添加してもよい。なお、触媒を用いない場合、例えば、50～150℃程度に加熱することにより、有機金属化合物は容易にゲル化する。

【0044】重合反応は、有機金属化合物の加水分解性に応じて、例えば、攪拌下、0～150℃、好ましくは室温～120℃程度で行なうことができる。重合反応においては、ゾルを熟成させることによりゲルを生成させてもよい。反応は、反応温度によって異なるが、例えば、1～240時間程度で終了する。なお、重合反応は、不活性ガスの存在下で行なってもよく、減圧下で行なってもよい。また、加水分解重合に伴って生成するアルコールを除去しながら、重合してもよい。

【0045】本発明の組成物は、ガスバリア性が極めて高いという特色がある。そのため、ガスバリア性組成物を、有機溶媒との混合液として、コーティングなどにより基材に適用すると、基材に高いガスバリア性を付与できる。また、基材に形成された皮膜は、放置や、50～120℃程度の温度で加熱することにより、有機溶媒に

対して不溶な皮膜とすることも可能であり、加熱により基材との密着性を高めることもできる。さらに、形成された皮膜は、前記有機金属化合物やそのポリマーを含むので、耐水性に加えて、耐熱性も高い。そのため、温度の高い環境下にあっても、高いガスバリア性を維持できる。

【0046】基材としては、ガスバリア性を必要とする種々の基材、例えば、フィルム、シート、容器などの種々の成形体が使用できる。本発明の組成物は、ロールコーティング、リバースコーティング、スプレーコーティング、ディッピングなどの慣用の方法で基材に適用でき、乾燥することにより、有機・無機ポリマー複合体で構成された皮膜を形成できる。皮膜の厚みは、ガスバリア性を損わない範囲で選択でき、例えば、0.1～100μm、好ましくは1～50μm程度である。

【0047】

【発明の効果】本発明の組成物は、前記有機金属化合物又はそのポリマーと溶媒可溶性ポリマーを含むので、成膜性が高く、温度が高くても、基材に対して高いガスバリア性を付与できる。また、本発明の成形体は、前記組成物による皮膜が形成されているので、ガスバリア性が高い。

【0048】本発明の方法では、コーティングという簡単な操作で、基材に対して高いガスバリア性を簡便に付与できる。

【0049】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0050】実施例1

テトラエトキシシラン5.2g、メチルトリエトキシシラン1.1gを混合し、0.05Nの塩酸2.57gを添加し、室温で攪拌しながら反応させた。なお、テトラエトキシシランとメチルトリエトキシシランとの割合は、80/20（モル%）に相当する。

【0051】反応混合液が均一化した後、アルコール可溶性ポリウレタン溶液（三洋化成工業（株）、LQ-390）18.27gを添加し、さらに2時間攪拌した。なお、ポリウレタンと、加水分解酸化物換算の上記有機ケイ素化合物との割合は、80/20（重量%）である。次いで、反応混合液に、1Nアンモニア水の20重量%イソプロパノール溶液0.64を添加し、ゾルを調製した。

【0052】得られたゾルをポリプロピレン板上にキャストし、室温で3日間乾燥した後、さらに50℃で1日乾燥し、皮膜を形成した。得られた皮膜をポリプロピレン板から剥離し、厚み20μmのフィルム状試料を調製した。

【0053】実施例2～9

テトラエトキシシランとメチルトリエトキシシランとの割合、ポリウレタンと加水分解酸化物換算の上記有機ケ

イ素化合物との割合を、表1に示す割合とする以外、実施例1と同様にして、厚み11~19 μm のフィルム状試料を調製した。なお、実施例2~9において、塩酸の添加量は、上記有機ケイ素化合物のアルコキシ基に対して1.2倍モルとし、アンモニアの量は、塩酸を中和するのに必要な量とした。

【0054】比較例1

有機ケイ素化合物を用いることなく、実施例1のアルコール可溶性ポリウレタン溶液を用いる以外、実施例1と同様にして、ポリウレタンからなる厚み20 μm のフィルム状試料を調製した。

【0055】そして、実施例1~9および比較例1で得られたフィルム状試料の酸素ガス又は窒素ガスに対するガス透過係数P [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cmHg}$]

表1

	ポリマー含有量 (重量%)	TES/MTES (モル%)	膜厚 (μm)	ガス透過率P	
				O ₂	N ₂
比較例1	100	—	20	2.2×10^{-9}	9.3×10^{-10}
実施例1	80	80/20	20	1.0×10^{-9}	3.3×10^{-10}
実施例2	80	20/80	16	1.3×10^{-9}	1.2×10^{-10}
実施例3	70	80/20	15	5.7×10^{-10}	2.0×10^{-10}
実施例4	70	60/40	18	5.5×10^{-10}	2.0×10^{-10}
実施例5	70	40/60	17	5.3×10^{-10}	2.0×10^{-10}
実施例6	70	20/80	17	8.6×10^{-10}	3.4×10^{-10}
実施例7	70	0/100	14	1.0×10^{-9}	7.2×10^{-10}
実施例8	65	20/80	19	7.7×10^{-10}	2.2×10^{-10}
実施例9	60	80/20	11	3.1×10^{-10}	9.3×10^{-10}

表中、TESはテトラエトキシシラン、MTESはメチルトリエトキシシランを示す。

表1、図1および図2より明らかなように、有機ケイ素化合物や有機金属ポリマーを含む皮膜は、高いガスバリア性を示す。また、有機ケイ素化合物中、テトラエトキシシランの割合が多くなるにつれて、ガスバリア性が高くなる。

【0057】また、比較例1および実施例1で得られたフィルム状試料の酸素ガス透過係数P [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cmHg}$] を70℃で測定したところ、比較例1のフィルム状試料の酸素ガス透過係数は 3.3×10^{-9} 、実施例1のフィルム状試料の酸素ガス透過係数は 1.5×10^{-9} であった。

【0058】実施例10

ポリウレタンに代えて、ポリ酢酸ビニル（アルドリッチ社製）の25重量%メタノール溶液を用い、テトラエトキシシランとメチルトリエトキシシランとの割合を80/20（モル%）、ポリ酢酸ビニルと上記有機ケイ素化合物との割合を70/30（重量%）とする以外、実施例1と同様にして、厚み9 μm のフィルム状試料を調製

*g]を低真空法（理化精機工業（株）製、K-315使用）により測定した。なお、ガス透過係数Pは40℃で測定した。結果を表1に示す。また、テトラエトキシシラン/メチルトリエトキシシラン=80/20（モル%）である組成物を用いて作製したフィルム状試料について、加水分解酸化物換算の有機ケイ素化合物の含有量とガス透過係数との関係を図1に示し、テトラエトキシシラン/メチルトリエトキシシラン=20/80（モル%）である組成物を用いて作製したフィルム状試料について、加水分解酸化物換算の有機ケイ素化合物の含有量とガス透過係数との関係を図2に示す。

【0056】

【表1】

した。

【0059】得られたフィルム状試料の酸素ガス透過係数を48℃で上記と同様にして測定したところ、酸素ガス透過係数は、 3.4×10^{-11} であった。

【0060】比較例2

有機ケイ素化合物を用いることなく、実施例10のポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を用いる以外、実施例10と同様にして、ポリ酢酸ビニルからなるフィルム状試料（厚み9 μm ）を調製した。得られたフィルム状試料の酸素ガス透過係数を48℃で上記と同様にして測定したところ、酸素ガス透過係数は、 7.1×10^{-11} であった。

【0061】実施例11

ポリウレタンに代えて、アルコール可溶性共重合ナイロン（東レ（株）製、CM-8000）の30重量%メタノール溶液を用い、テトラエトキシシランとメチルトリエトキシシランとの割合を80/20（モル%）、共重合ナイロンと有機ケイ素化合物との割合を60/40

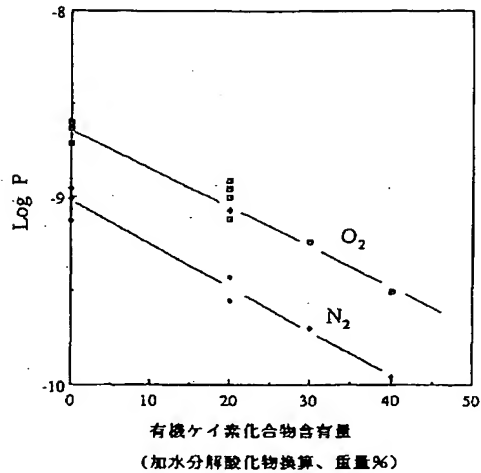
(重量%)とする以外、実施例1と同様にして、厚み12 μm のフィルム状試料を作製した。

【0062】得られたフィルム状試料の酸素ガス透過係数を40℃で上記と同様にして測定したところ、酸素ガス透過係数は、 2.3×10^{-12} であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例において、テトラエトキシシラ*

【図1】



*シ/メチルトリエトキシシラン=80/20(モル%)の加水分解酸化物換算の含有量とガス透過係数との関係を示すグラフである。

【図2】図2は、実施例において、テトラエトキシシラン/メチルトリエトキシシラン=20/80(モル%)の加水分解酸化物換算の含有量とガス透過係数との関係を示すグラフである。

【図2】

